

1-[Benzal-acetyl]-4-äthoxy-naphthalin.

Bei der Kondensation der Komponenten entstehen zumeist gelbe, verfilzte Nadeln, in einem Falle jedoch fast farblose Blättchen, die jedoch beim Umkrystallisieren in die Nadeln übergangen, Schmp. 85°. Lösung in konz. Schwefelsäure tiefrot.

0.0975 g Subst.: 0.305 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.5, H 5.9. Gef. C 83.6, H 6.19.

2-[Anisal-acetyl]-3-methoxy-naphthalin⁵⁾.

Aus 3-Acetyl-nerolin und Anisaldehyd, wie oben. Gelbe Nadeln, Schmp. 99—100°. In konz. Schwefelsäure tiefrote Lösung.

1-[Anisal-acetyl]-4-äthoxy-naphthalin.

Grüngelbe Nadeln vom Schmp. 110—111°. In konz. Schwefelsäure rote Lösung.

2-[o-Chlorbenzal-acetyl]-3-methoxy-naphthalin.

Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 121°. In konz. Schwefelsäure rote Lösung.

1-[o-Chlorbenzal-acetyl]-4-äthoxy-naphthalin.

Ganz schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 97—98°. In konz. Schwefelsäure gelbrot.

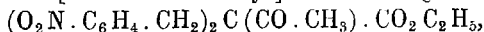
Erlangen und Bonn.

418. S. Gabriel und Reinhold Wolter: Über einige cyclische und fett-aromatische Basen aus Di-[o-nitro-benzyl]-acetessig- bzw. -malonester.

[Aus d. Berliner Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1923.)

I. Di-[o-nitro-benzyl]-acetessigester,



nach Reißert¹⁾ gewonnen, wird reduziert, indem man 6 g in eine warme Lösung von 21.5 g Zinnchlorür und je 20 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure einschüttet und nach freiwilligem Aufkochen noch $\frac{1}{2}$ Stde. aufs Wasserbad stellt. Dabei fällt ein Zinnsalz aus, das man nach Abkühlung absaugt (4—5 g) und mit Kalilauge und Äther schüttelt. Letzterer hinterläßt verdunstet eine krystallinische Kruste, die aus 7 ccm Benzol umkrystallisiert schneeweiße Nadeln liefert. Sie sintern von 178° an, schmelzen bei 184° und haben die Formel C₁₈H₁₆O₂N₂ (I).

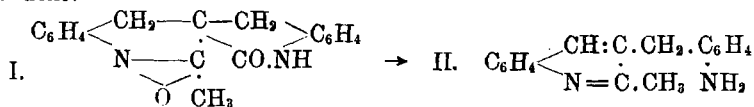
C₁₈H₁₆O₂N₂. Ber. C 73.98, H 5.48, N 9.59. Gef. C 73.40, 73.86, H 5.95, 6.14, N 9.46.

Beim Kochen der Base (2 g) mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure spaltet sie 1 Mol. Kohlensäure (kein Jodäthyl) ab und gibt eine Base in quadratischen Tafeln, die bei 165—167° schmelzen und im Vakuum destillierbar sind; sie ist offenbar identisch mit dem weiter unten beschriebenen 3-o-Aminobenzyl-chinaldin, C₁₇H₁₆N₂ (II), war aber auf obigem Wege nicht völlig rein zu gewinnen, enthielt vielmehr noch 1.2—2.1% Sauerstoff.

⁵⁾ Die Analysen dieser und der folgenden Verbindungen siehe in der Dissertation von G. Lipps, Erlangen 1921.

¹⁾ B. 29, 637 [1896].

Die Beziehung zwischen I und II wird durch folgendes Schema (I \rightarrow II) ausgedrückt:



Somit liegt in I ein Chinaldinoxid-Abkömmling vor nach Art des kürzlich²⁾ beschriebenen.

II. Di-[*o*-nitro-benzyl]-malonester, $(\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wurde nach Reißert³⁾ bereitet, aber nicht durch Salzsäure im Rohr bei 185–190°, sondern bequemer wie folgt in Di-[*o*-nitro-benzyl]-essigsäure verwandelt: 20 g Ester erhitzt man mit einem Gemisch von 160 ccm engl. Schwefelsäure und 80 ccm Wasser unter tüchtigem Umschwenken im Kolben 10–12 Min. auf 180–185°; beim Erkalten scheidet sich die Säure als derbe Krystallkruste aus, die man durch Waschen mit Schwefelsäure derselben Stärke, Lösen in Soda und Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt; Schmp. 149°; Ausbeute 85 % der Theorie. Sie gibt bei der Reduktion Tetrahydro-naphtholin.

Mit der äquimolekularen Menge Pentachlorphosphor innig gemischt und im Destillierkolben auf dem Wasserbade erhitzt, gibt die Säure das Di-[*o*-nitro-benzyl]-acetylchlorid, $(\text{O}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2)_2\text{CH}.\text{COCl}$; dies bleibt nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum bei 100° zurück und krystallisiert aus Benzol in rhomboeder-ähnlichen Krystallen vom Schmp. 91–92°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 10.17. Gef. Cl 9.80.

Mit dem Chlorid wurden folgende Verbindungen umgesetzt:

1. *Natrium-malonester*, als Brei, durch 5-stdg. Stehenlassen von 2.3 g Natriumpulver und je 25 ccm Benzol und Malonester bereitet, wird mit 17.5 g obigen Chlorids in 20 ccm Benzol vermischt. Nach 24 Stdn. saugt man den Brei ab, trocknet ihn auf Ton und schüttelt ihn mit Salzsäure und Äther. Letzterer hinterläßt beim Verdunsten ein Öl, das, in 100 ccm Alkohol gelöst, beim langsamen Erkalten farblose, meist rhombische Blättchen gibt, die bei 77° sintern, bei 80° schmelzen und in Alkohol mit Eisenchlorid sich dunkelrot färben; sie sind

Di-[*o*-nitrobenzyl-acetyl]-malonester,
 $(\text{O}_2\text{N}.\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_2$. Ber. C 58.48, H 5.09, N 5.93. Gef. C 58.81, H 5.47, N 5.89.

Durch 3-stdg. Kochen mit 6 Tln. Salzsäure verwandelt er sich, ohne in Lösung zu gehen, in

Di-[*o*-nitro-benzyl]-aceton, $(\text{O}_2\text{N}.\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$, welches aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 89–89.5° anschießt und in den üblichen Mitteln leicht, schwerer in Äther und Ligroin löslich ist.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 62.19, H 4.88, N 8.54. Gef. C 61.69, H 5.33, N 8.32.

Zur Reduktion kocht man das Keton (3 g) mit Jodwasserstoffsäure (15 ccm) und rotem Phosphor (2 g) etwa 1 Stde. am Rückflußkühler, saugt nach dem Erkalten das entstandene Jodhydrat nebst dem Phosphor ab, löst

²⁾ S. Gabriel und W. Gebhardt, B. 54, 1067, 1613 [1921].

³⁾ B. 27, 2248 [1894].

ersteres in Wasser und fügt zur Lösung Alkali, worauf die neue Base, d.i.

3-*o*-Aminobenzyl-chinaldin (II)

sich schleimig ausscheidet, aber bald krystallinisch wird. Sie bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, flache Nadeln oder oblonge Tafeln vom Schmp. 166—167°.

$C_{17}H_{16}N_2$. Ber. C 82.24, H 6.45. Gef. C 82.24, 82.62, H 6.97, 6.90.

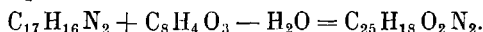
Die Base ist zweibasisch, wie die Analysen der krystallisierten Salze $C_{17}H_{16}N_2$, 2HJ resp. 2HCl zeigten. Dieselbe Base kann, aber weniger leicht, rein gewonnen werden, wenn man den [Di-nitrobenzyl-acetyl]-malonester (s. o.) durch Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor reduziert und spaltet.

Um in der neuen Base die Aminogruppe nachzuweisen, wurden folgende Umsetzungen vorgenommen:

a) Beim Erwärmen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit wurde der entwickelte Stickstoff — nach Absorption des Stickoxyds — gemessen:

$C_{17}H_{16}N_2$. Ber. N_2 11.29. Gef. N_2 12.06, 11.42.

b) Beim Erwärmen mit *Phthalsäure-anhydrid* auf 300° entstand unter Wasseraustritt eine gelbe, mit Eisessig-Alkohol in schief abgeschnittenen Säulen vom Schmp. 127—128° anschließende Substanz von der Formel:



$C_{25}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 79.36, H 4.76. Gef. C 78.84, H 5.22.

c) Mit *Benzaldehyd* bei 130° unter Wasserabgabe eine Base in gelben Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 170—171°, offenbar eine Benzalverbindung.

2. *Benzol und Chloraluminium* (10 Tle. : 1 Tl.), mit dem Dinitrobenzyl-acetylchlorid (1 Tl.) über Nacht stehen gelassen, liefern bei der üblichen Aufarbeitung

Di-[*o*-nitro-benzyl]-acetophenon, $(O_2N.C_7H_6)_2CH.CO.C_6H_5$, aus Alkohol in schief abgeschnittenen Säulen vom Schmp. 108—108.5°.

$C_{22}H_{18}O_5N_2$. Ber. C 67.96, H 4.61, N 7.18. Gef. C 67.67, H 4.93, N 7.12.

Es gibt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor analog dem obigen Acetonkörper das entsprechende Phenylderivat, das ist

2-Phenyl-3-*o*-aminobenzyl-chinolin,

das aus Alkohol in flachen Säulen vom Schmp. 177—178° anschießt,

$C_{22}H_{18}N_2$. Ber. C 85.15, H 5.81. Gef. C 84.86, H 6.15,

und, mit Phthalsäure-anhydrid verschmolzen, unter Wasseraustritt ein Phthalylderivat: $C_{22}H_{18}N_2 + C_8H_4O_3 = H_2O + C_{30}H_{20}O_2N_2$, in schief abgeschnittenen Säulen vom Schmp. 185° ergibt.

$C_{30}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 81.81, H 4.34. Gef. C 81.04, H 4.89.

3. *Ammoniak* setzt sich, in die benzolische Lösung des Chlorids eingeleitet, zu Di-[*o*-nitro-benzyl]-acetamid, $(O_2N.C_7H_6)_2CH.CO.NH_2$, um; farblose Blättchen vom Schmp. 162°. Mäßig löslich in Alkohol.

$C_{16}H_{15}O_5N_3$. Ber. N 12.76. Gef. N 12.17.

Der Hofmannsche Abbau dieses Amids zum Amin mittels Kaliumhypobromits mißlang, ließ sich aber über ein Zwischenprodukt, den Carbinester, wie folgt bewerkstelligen:

5 g Amid wurden mit 5 ccm Holzgeist und 0.64 g Natrium in 18 ccm Holzgeist übergossen, dann eine Lösung von 2.5 g Brom in 5 ccm Holzgeist dazugegeben, gelinde bis zur Lösung erwärmt und 10 Min. gekocht. Beim Erkalten krystallisierte in Nadeln vom Schmp. 139°

Di-[*o*-nitro-benzyl]-methylcarbaminsäure-ester,
 $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$. Ber. C 56.82, H 4.74. Gef. C 56.61, H 5.02.

Zur Verseifung und Spaltung erhitzt man 5 g Ester mit 16 ccm englischer Schwefelsäure und 8 ccm Wasser etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf 120° , bis keine Kohlensäure mehr entweicht und gibt vorsichtig 25 ccm warmes Wasser hinzu, worauf beim Erkalten ein Sulfat auskrystallisiert. Die daraus abgeschiedene Base wird ausgeäthert, ist zunächst ölig, erstarrt allmählich und schießt aus wenig Alkohol in farblosen sechseitigen Tafeln vom Schmp. $82\text{--}83^\circ$ an. Sie löst sich in Ligroin und Äther ziemlich schwer, in den sonstigen Mitteln leicht und ist

Di-[*o*-nitro-benzyl]-methylamin, $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 59.34, H 4.98. Gef. C 59.71, H 5.22.

Durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen der Base (1 g) mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure und 0.5 g rotem Phosphor erhält man das Jodhydrat des Di-[*o*-amino-benzyl]-methylamins, $(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot 3\text{HJ}$, in derben Krystallen, die sich oberhalb 230° allmählich zersetzen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{J}_3$. Ber. J 60.94. Gef. J 60.59.

Das entsprechende Chlorhydrat, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Cl}_3$, krystallisiert in Rhomben oder schief abgeschnittenen Säulen und sintert oberhalb 260° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Cl}_3$. Ber. Cl 30.39. Gef. Cl 30.36.

Die freie Base, ein Öl, erstarrt glasig und löst sich wenig in Wasser mit alkalischer Reaktion.

419. Alfred Jaenisch: Zur Kenntnis der *o*-Nitro-hydrozimtsäure.

[Aus d. Berliner Univ.-Laborat.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1923.)

Zur Darstellung der in der Überschrift genannten Säure benutzte ich im allgemeinen das von Reißert¹⁾ angegebene Verfahren, das ich in einigen Punkten zur Erhöhung der Ausbeute abänderte:

Der *o*-Nitrobenzyl-malonester wurde nach Reißert (l.c.) und H. Leuchs²⁾ zu 70% der theoret. Ausbeute erhalten; er bildet ein bei $210\text{--}215^\circ$ unter 12—13 mm siedendes Öl. Zur Verseifung werden 12 g Roh-ester, ohne zu erwärmen, mit 9—10 ccm 33-proz. Natronlauge 5—10 Min. geschüttelt, wobei unter Selbsterwärmung eine Emulsion entsteht, und nun unter Wasserkühlung weiter geschüttelt, wobei plötzlich Lösung eintritt und häufig das Natriumsalz der Säure ausfällt. Alsdann verdünnt man mit dem 3-fachen Volumen Wasser, filtriert vom Di-nitrobenzyl-malonester ab, säuert an und läßt über Nacht stehen: dabei krystallisiert die *o*-Nitrobenzyl-malonsäure so rein aus, daß ihre Reinigung über das Ammoniumsalz unnötig ist. Ausbeute 60% der Theorie. Die Säure gibt bei 170° Kohlensäure ab und hinterläßt einen dunklen Rückstand, aus dem durch 30 Tle. kochendes Wasser und Tierkohle die *o*-Nitro-hydrozimtsäure (Schmp. 115°) gewonnen wird. Ausbeute: 13—14 g aus 34 g *o*-Nitrobenzylchlorid, d.i. 30—36% der Theorie.

¹⁾ B. 29, 644 [1896].

²⁾ B. 44, 1510 [1911].